

AB  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

Docket # 4235  
USSN: 09/914,653  
A.U.:

(11)Publication number : 08-045498  
(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.Cl. H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 06-255463 (71)Applicant : SONY CORP  
(22)Date of filing : 20.10.1994 (72)Inventor : KATO NAOYUKI

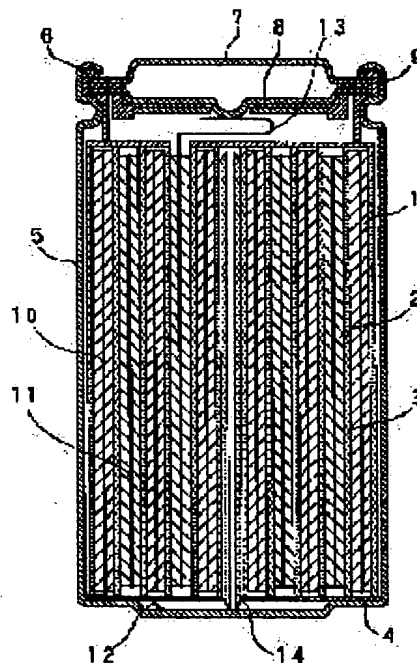
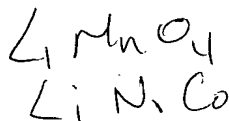
(30)Priority  
Priority number : 06112785 Priority date : 26.05.1994 Priority country : JP

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC LIQUID SECONDARY BATTERY**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a nonaqueous electrolytic liquid secondary battery having a high energy density and an excellent cycle life.

**CONSTITUTION:** A nonaqueous electrolytic liquid second battery is provided with a positive pole 2 using a lithium compound as a positive pole active material, a negative pole 1 using carbonic material capable of doping and depositing lithium as a negative pole active material and nonaqueous electrolytic liquid. A lithium and mangan synthetic oxide represented by  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x$  is  $x \square 0.95$ ) and a lithium, nickel and cobalt synthetic oxide represented by  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $y$  is  $0.3 \square y \square 1.0$ ) are used as a positive pole active material. Preferably, a mixture rate of the lithium and mangan synthetic oxide in the mixture is 20 to 80wt.%.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 21.02.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

AB

4235

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-45498

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	C			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平6-255463

(22)出願日 平成6年(1994)10月20日

(31)優先権主張番号 特願平6-112785

(32)優先日 平6(1994)5月26日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 加藤 尚之

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会

社ソニー・エナジー・テック内

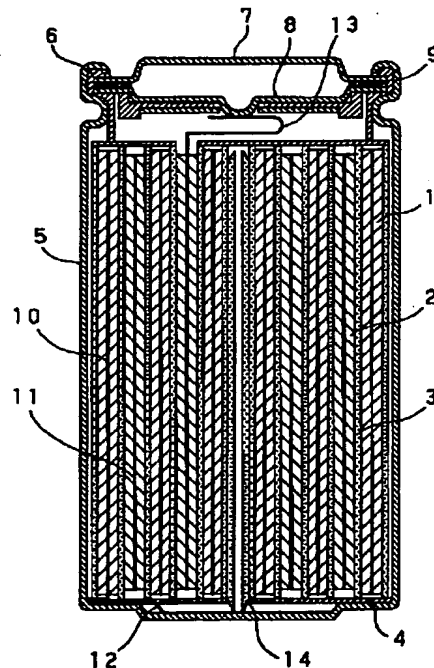
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 高エネルギー密度で且つサイクル寿命に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 リチウム化合物を正極活物質とする正極2と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極1と、非水電解液とを具備してなる非水電解液二次電池において、上記正極活物質として $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  (但し、 $x$ は $x \geq 0.95$ である)で表されるリチウム・マンガン複合酸化物と $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_z$  (但し、 $y$ は $0.3 \leq y \leq 1.0$ である)で表されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物を用いる。上記混合物中のリチウム・マンガン複合酸化物の混合比は20~80重量%であることが望ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム化合物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極と、非水電解液とを具備してなる非水電解液二次電池において、

上記正極活物質がリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル系複合酸化物の混合物からなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記リチウム・マンガン酸化物が  $Li_xMn_xO_x$  (但し、 $x$ は $x \geq 0.95$ である) であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記リチウム・ニッケル系複合酸化物が  $LiNi_yCo_{1-y}O_x$  (但し、 $y$ は $0.3 \leq y \leq 1.0$ である) であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記混合物中のリチウム・マンガン複合酸化物の混合比が20～80重量%であることを特徴とする請求項1又は2又は3記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム化合物を正極活物質とする正極を有してなる非水電解液二次電池に関し、特にサイクル特性の向上に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される電池においてはますます高エネルギー密度であることが求められるようになってきている。

【0003】 従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、鉛電池やニッケル・カドミウム電池等の水溶液系二次電池が主流であるが、これらの水溶液系二次電池は、放電電位が低く、エネルギー密度が十分満足できるものとは言い難い。

【0004】 これに対して、最近、金属リチウムやリチウム合金を負極として使用し、また正極にリチウム化合物を使用したリチウム二次電池が上述のような要求を満たす電池システムとして注目され、研究・開発が盛んに行われている。

【0005】 しかしながら、このリチウム二次電池においては、サイクル寿命や安全性、急速充電性能等の点で問題があることが認識されるようになり、実用化に対する大きな障害となっている。これは、負極である金属リチウムの溶解、析出時のデンドライトの生成や微細化に起因すると考えられている。このため、上記リチウム二次電池は、一部コイン型で実用化されているに過ぎない。

【0006】 そこで、これらの問題を解決するために、コークス等の炭素質材料を負極活物質として使用するリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）が提案されている。

【0007】 このリチウムイオン二次電池は、リチウムが金属状態で存在しないために、金属リチウム負極に起因するサイクル特性の劣化や安全性に関する問題はなく、更に正極に酸化還元電位の高いリチウム化合物を用いることにより、電池の電圧を高くすることができ、高エネルギー密度が得られるという特長を有している。

【0008】 また、このリチウムイオン二次電池は、自己放電がニッケル・カドミウム電池と比較して少なく、二次電池としては非常に優れた電池である。このため、このリチウムイオン二次電池は、例えば8mmビデオテープレコーダ（VTR）、コンパクトディスク（CD）プレーヤー、ラップトップ・コンピュータ、セルラーレフォン等のポータブル用電子機器の電源として既に商品化が開始されており、今後も大いに期待されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記リチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）において、正極活物質としては、高い酸化還元電位を有するリチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物等が知られている。中でも、原料の価格及び原料の供給安定性の観点から、リチウム・マンガン複合酸化物が有望であり、このリチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質とし、負極活物質としてリチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料と組み合わせた非水電解液二次電池が様々な研究機関より提案されている。

【0010】 しかしながら、この非水電解液二次電池には、正極に起因する二つの欠点が存在する。即ち、先ずサイクル特性の劣化が大きいこと、そして電池容量が小さいことである。

【0011】 これに対して、例えば、J. M. Tarascon氏等により、正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物として  $LiMn_xO_x$  を用いると、サイクル劣化が大きく、異種金属としてTi, Ge, Ni, Zn, Feを添加することにより、サイクル特性を改善できることが報告されている（J. Electrochem. Soc., vol138, No.10, p2859(1991) 参照）。

【0012】 しかし、上述のように異種金属を添加する方法では、サイクル劣化を抑えることはできるものの、逆に電池容量は小さくなり、良好な結果を得ることはできない。

【0013】 一方、電池容量の向上を図る技術として、特開平4-147573号公報等に開示されるように、リチウム・マンガン複合酸化物に予め電気化学的及び化学的にリチウムをドーブした  $Li_{1-x}Mn_xO_x$  ( $x > 0$ ) を正極活物質として用いる方法が知られている。

【0014】 ところが、この方法では、サイクル劣化が従来と比べて大差なく、早急な解決が望まれている。

【0015】 従って、リチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池においては、電池

容量とサイクル特性の両者を満足させる技術は未だ確立されていないのが実情である。

【0016】そこで、本発明はこのような実情に鑑みて提案されたものであって、高エネルギー密度で且つサイクル寿命の優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の目的を達成せんものと鋭意研究の結果、正極活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物に第二の活物質としてリチウム・ニッケル系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う正極活物質の体積変化を小さくすることができ、サイクル特性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】即ち、本発明は、リチウム化合物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極と、非水電解液とを具備してなる非水電解液二次電池において、上記正極活物質がリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル系複合酸化物の混合物からなることを特徴とするものである。

【0019】本発明の非水電解液二次電池では、正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル系複合酸化物の混合物が使用される。

【0020】上記リチウム・マンガン複合酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_x$ （但し、 $x$ は $x \geq 0.95$ である）で表されるものが好適である。

【0021】上記リチウム・ニッケル系複合酸化物としては、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、 $y$ は $0.3 \leq y \leq 1.0$ である）で表されるものが好適である。

【0022】このように、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_x$ （但し、 $x$ は $x \geq 0.95$ である）で表されるリチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質とする正極に、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、 $y$ は $0.3 \leq y \leq 1.0$ である）で表されるリチウム・ニッケル系複合酸化物を混合することにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_x$ を正極活物質とする非水電解液二次電池のサイクル特性の低下の原因と考えられる充放電に伴う正極活物質の収縮、膨張による体積変化を小さくすることができ、正極活物質自身にかかるストレスを抑えることができる。この結果、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_x$ を正極活物質とする非水電解液二次電池が有する大きな電池容量を十分に確保しつつ、サイクル特性の向上を図ることができる。

【0023】かかるリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル系複合酸化物の混合物においては、該混合物中のリチウム・マンガン複合酸化物の混合比が20～80重量%であることが好ましい。上記リチウム・マンガン複合酸化物の混合比が上記範囲を越える場合には、充放電に伴う正極活物質の収縮、膨張による体積変化を十分に抑制することができず、逆に上記範囲を下回

る場合には、リチウム・ニッケル系複合酸化物の影響が大きすぎて、やはり体積変化によるサイクル劣化が顕著となる。

【0024】一方、負極に使用する負極活物質としては炭素材料が使用されるが、この炭素材料としてはリチウムをドーブ・脱ドーブ可能なものであれば良く、例えば熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等がいずれも使用可能である。

【0025】この負極活物質となる炭素材料としては、（002）面の面間隔が3.70オングストローム以上、真密度1.70g/cc未満であり、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上の温度域に発熱ピークを有しない炭素材料が好ましい。

【0026】また、電解液としては、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させたものが使用される。

【0027】ここで、上記有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等の単独若しくは2種類以上の混合溶媒がいずれも使用可能である。

【0028】上記電解質としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等が使用可能である。

【0029】また、本発明の非水電解液二次電池においては、より安全性の高い密閉型非水電解液二次電池を得るために、過充電時の異常時に電池内圧上昇に応じて電流を遮断を設けることが望ましい。

【0030】

【作用】正極活物質としてリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル系複合酸化物の混合物を用いることにより、サイクル特性が向上する。

【0031】この理由は、以下のように考えられる。

【0032】即ち、リチウム化合物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極と、非水電解液からなる非水電解液二次電池では、充電反応において正極からリチウムが脱ドーブされる。その際に、リチウム・マンガン複合酸化物は結晶構造格子が収縮するが、リチウム・ニッケル系複合酸化物の結晶構造格子は膨張する。また、放電反応においては、正極へリチウムがドーブされる。その際、リチウム・マンガン複合酸化物は結晶構造格子が膨張するが、リチウム・ニッケル系複合酸化物の結晶構造格子は収縮する。

【0033】従って、正極活物質全体として見た場合

に、充放電に伴う収縮、膨張による体積変化は小さくなる。このため、充放電を長く繰り返しても、正極活物質は体積変化によるストレスを殆ど受けることがなく、その結果導電剤との接触を損ねることがきわめて少なくなる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0035】まず、本実施例で用いた正極活物質（リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル系複合酸化物）の調製方法を以下に示す。

【0036】<リチウム・マンガン複合酸化物の調製方法1（熱化学的方法）>二酸化マンガン1モルと炭酸リチウム0.25モルからなる混合物を空气中にて850℃で5時間焼成して $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を得た。なお、この $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ について、Li組成比xを原子吸光法によって測定したところ $x=0.95$ であった。

【0037】<リチウム・マンガン複合酸化物の調製方法2（電気化学的方法）>調製方法1で得た $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を86重量%、導電剤としてグラファイトを10重量%、ポリフッ化ビニリデン4重量%を混合して正極合剤を作製し、これをN-メチル-2ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。

【0038】この正極合剤スラリーを帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型を行って正極を得た。

【0039】一方、負極として、帯状の金属リチウムを用意した。

【0040】これら帯状の負極、正極及び帯状のセパレータを順次積層して多数巻回し、渦巻式電極体を作製した。

【0041】そして、この渦巻式電極体を電池缶に組み込み、直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作製した。

【0042】次に、このようにして作製した電池に対して、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.0Vまで放電を行い、正極にリチウムをドーブした。リチウムドーブ後の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ について、Li組成比xを原子吸光法によって測定したところ $x=1.85$ であった。

【0043】<リチウム・マンガン複合酸化物の調製方法3（化学的方法）>調製方法1で得た $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100gを、n-ブチルリチウムを15%含有するヘキサン溶液400ml中で数時間反応させ、この溶液を濾過した。そして、濾過によって得られた残渣を、温度120℃にて24時間真空乾燥を行った。得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ について、Li組成比xを原子吸光法によって測定したところ $x=2.05$ であった。

【0044】<リチウム・ニッケル系複合酸化物の調製方法1>酸化コバルトと酸化ニッケルと水酸化リチウム

を $\text{Li}/\text{Ni}/\text{Co}=1/0.8/0.2$ となるように混合し、酸素中で温度750℃で5時間焼成して $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を得た。

【0045】<リチウム・ニッケル系複合酸化物の調製方法2>酸化コバルトと酸化ニッケルと水酸化リチウムを $\text{Li}/\text{Ni}/\text{Co}=1/0.3/0.7$ となるように混合し、酸素中で温度750℃で5時間焼成して $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ を得た。

【0046】<リチウム・ニッケル系複合酸化物の調製方法3>酸化ニッケルと水酸化リチウムを $\text{Li}/\text{Ni}=1/1$ となるように混合し、酸素中で温度750℃で5時間焼成して $\text{LiNiO}_2$ を得た。

【0047】以下の実施例、比較例及び実験例ではこれら正極活物質を用いて電池を作成し、サイクル特性を検討した。

#### 【0048】実施例1

まず、本実施例で作製した非水電解液二次電池の構造を説明する。

【0049】この非水電解液二次電池は、図1に示すように、負極集電体10に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体11に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0050】上記電池缶5には、電池蓋7が封口ガスケット6を介してかしめることによって取付けられ、それぞれ負極リード12及び正極リード13を介して負極1或いは正極2と電気的に接続され、電池の負極或いは正極として機能するように構成されている。

【0051】そして、本実施例の非水電解液二次電池では、前記正極リード13は安全弁装置8に溶接されて取付けられ、この安全弁装置8を介して電池蓋7との電気的接続が図られている。

【0052】このような構成を有する非水電解液二次電池においては、電池内の圧力が上昇すると、上記安全弁装置8が押し上げられて変形する。すると、上記正極リード13が上記安全弁装置8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

【0053】本実施例では、以上のような構成の非水電解液二次電池を以下のようにして作成した。

【0054】まず、負極1を次のようにして作製した。

【0055】負極活物質としては、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入（酸素架橋）した後、不活性ガス中温度1000℃にて焼成して得られたガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料を用いた。

【0056】そして、上記炭素材料を90重量%及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%の割合で混合して負極合剤を作製し、これをN-メチル-2ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。

【0057】そして、この負極合剤スラリーを負極集電体である厚さ10 $\mu$ mの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型を行うことで帯状負極を作製した。

【0058】次に、正極2を次のようにして作製した。

【0059】上述の調製方法2で得られたリチウム・マンガン複合酸化物 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を80重量%と、調製方法1で得られたリチウム・ニッケル系複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を20重量%混合した混合物を正極活物質とし、これを91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を作製し、N-メチル-2ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。

【0060】そして、この正極合剤スラリーを厚さが20 $\mu$ mの正極集電体であるアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型を行うことで帯状正極を作製した。

【0061】続いて、上述のようにして作製した帯状の負極、正極及び厚さが25 $\mu$ mの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを順次積層して多数巻回し、渦巻き電極体を作製した。

【0062】この渦巻き電極体をニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶に収納し、渦巻き電極体上下両面に絶縁板を配置した。そして、正極及び負極の集電を行うために、アルミニウムリードを正極集電体から導出して電流遮断装置及びPTC素子を有する安全弁装置に、またニッケルリードを負極集電体から導出して電池缶にそれぞれ溶接した。

【0063】次に、上記電池缶の中に、プロピレンカーボネート50体積%とジエチルカーボネート50体積%の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル溶解させた電解液を注入した。

【0064】そして、電池缶に、アスファルトを塗布したガスケットを介してかしめることで電池蓋を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作製した。

#### 【0065】実施例2

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ60重量%、40重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0066】実施例3

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ40重量%、60重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0067】実施例4

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ20重量%、80重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0068】実施例5

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ とリチウム・ニッケル系複合酸化物の調製方法2で得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ80重量%、20重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0069】実施例6

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ を、それぞれ80重量%、20重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0070】実施例7

正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物の調製方法3で得られた $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ80重量%、20重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0071】実施例8

正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物の調製方法1で得られた $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ80重量%、20重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0072】実施例9

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ90重量%、10重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0073】実施例10

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、それぞれ10重量%、90重量%なる割合で混合した混合物を用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0074】比較例1

正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物の調製方法2で得られた $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を100重量%用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0075】比較例2

正極活物質として、リチウム・ニッケル系複合酸化物の調製方法1で得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を100重量%用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0076】以上のようにして作製した円筒型電池について、以下に示すようにしてサイクル寿命試験を行った。

【0077】即ち、先ず各電池における充電電圧を4.20V、充電電流1000mA及び充電時間2.5時間の条件で充電を行った後、放電電流500mA、終止電圧2.75Vの条件で放電を行う充放電サイクルを繰り

返し、各電池における2サイクル目の容量に対する20  
0サイクル目の容量維持率をそれぞれ調べた。

＊【0079】

【表1】

【0078】この結果を下記の表1に記す。

＊

	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$		$\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$		容量 維持率 (%)
	x値	混合比率 (重量%)	y値	混合比率 (重量%)	
実施例1	1.85	80	0.80	20	88.0
実施例2	1.85	60	0.80	40	89.6
実施例3	1.85	40	0.80	60	90.2
実施例4	1.85	20	0.80	80	89.8
実施例5	1.85	80	0.30	20	87.5
実施例6	1.85	80	1.00	20	87.0
実施例7	2.05	80	0.80	20	88.2
実施例8	0.95	80	0.80	20	87.7
実施例9	1.85	80	0.80	10	82.7
実施例10	1.85	10	0.80	90	83.1
比較例1	1.85	0	0.80	100	73.6
比較例2	1.85	100	0.80	0	71.5

【0080】表1からわかるように、正極活物質として  
リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル系  
複合酸化物の混合物を用いた実施例1～実施例10の電  
池、とりわけリチウム・マンガン複合酸化物の混合比率  
が20～80重量%である実施例1～実施例8の電池  
は、比較例1、比較例2の電池に比べて高い容量維持率  
が得られる。

【0081】これは、正極活物質としてリチウム・マン  
ガン複合酸化物とリチウム・ニッケル系複合酸化物の混  
合物を用いた場合には、リチウム・マンガン複合酸化物  
とリチウム・ニッケル系複合酸化物とが、充放電に伴う  
それぞれの体積変化を互いに相殺し合い、正極活物質全  
体の体積変化が小さくなるからである。特に、リチウム  
・マンガン複合酸化物の混合比率が20～80重量%で  
あると、このような作用が適度に働き、充放電に伴う体  
積変化がより一層抑えられる。

【0082】比較例1のように、リチウム・マンガン複  
合酸化物だけでは、その充放電に伴う体積変化が正極活  
物質全体の体積に大きく影響し、サイクル劣化が大き  
くなる。また、比較例2のように、リチウム・ニッケル系  
複合酸化物だけでは、同様にその充放電に伴う体積変化  
が正極活物質全体の体積に大きく影響し、サイクル劣化  
が大きくなる。

【0083】なお、リチウム・ニッケル系複合酸化物 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ の組成については、ここでは $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ を用いているが、いずれを用いた場合でも同様の  
効果が得られている。

【0084】また、リチウム・マンガン複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ については、熱化学的方法で調製した $\text{Li}_{1.85}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、電気化学的方法で調製した $\text{Li}_{1.85}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いているが、やはりいずれの場合にも同様の効果が得られる。

【0085】このことから、リチウム・マンガン複合酸  
化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のLi組成比xは0.95以上、  
リチウム・ニッケル系複合酸化物 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ のNiの組成比yは0.3以上、1.0以下が適当で  
あることが確認された。

【0086】なお、本実施例では、本発明を円筒型電池  
に適用したが、角型、コイン型、ボタン型に適用した場  
合でも本発明が同様の効果を発揮するのは勿論である。

【0087】  
【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発  
明においては、正極活物質としてリチウム・マンガン複  
合酸化物とリチウム・ニッケル系複合酸化物の混合物を  
用いているので、リチウム・マンガン複合酸化物とリチ  
ウム・ニッケル系複合酸化物の互いの性質を相殺し合  
い、正極活物質全体としての充放電に伴う体積変化を小  
さくすることができる。この結果、正極活物質が体積変  
化によるストレスを受けることが殆どなくなり、導電剤  
との接触が良好に保たれるので、サイクル寿命が向上す  
る。

【0088】従って、本発明によれば、高エネルギー密  
度を確保しつつ、優れたサイクル特性を有する非水電解  
液二次電池を提供することができ、その工業的価値は大  
きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一構成例を示す  
断面図である。

【符号の説明】  
1 負極

2 正極

11

12

【図1】

